

ROYAUME DU MAROC

OFFICE MAROCAIN DE LA PROPRIETE (19)
INDUSTRIELLE ET COMMERCIALE



المملكة المغربية

المكتب المغربي
للملكية الصناعية و التجارية

(12) BREVET D'INVENTION

(11) N° de publication : **MA 38623 A1**
(51) Cl. internationale : **C04B 103/30; C04B 24/06;
C04B 40/00; C04B 24/26;
C04B 28/02; C04B 24/24**
(43) Date de publication : **30.03.2018**

(21) N° Dépôt : **38623**
(22) Date de Dépôt : **02.05.2014**
(30) Données de Priorité : **03.05.2013 FR 1354090**
(86) Données relatives à la demande internationale selon le PCT:
PCT/EP2014/058992 02.05.2014
(71) Demandeur(s) : **CHRYSO, 19 Place de la Résistance F-92440 Issy Les Moulineaux (FR)**
(72) Inventeur(s) : **MALLAT, Amjad ; PINEAUD, Alexandre**
(74) Mandataire : **ABU-GHAZALEH INTELLECTUAL PROPERTY (TMP AGENTS)**

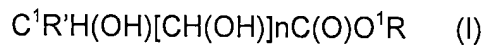
(54) Titre : **SYSTÈME D'ADJUVANT COMPRENANT UN PHOSPHONATE POLYALCOXYLÉ,
UN POLYCARBOXYLATE POLYALCOXYLÉ ET UN RETARDATEUR DE PRISE ET
SON UTILISATION**

(57) Abrégé : La présente invention concerne l'utilisation d'un système d'adjuvant pour composition hydraulique comprenant : - au moins un polymère phosphonate polyalcoxylé; - au moins un polymère polycarboxylate polyalcoxylé; et - au moins un retardateur de prise de formule (I) : C

ABREGE**Système d'adjuvant comprenant un phosphonate polyalcoylé, un polycarboxylate polyalcoylé et un retardateur de prise et son utilisation**

La présente invention concerne l'utilisation d'un système d'adjuvant pour composition hydraulique comprenant :

- au moins un polymère phosphonate polyalcoylé ;
- au moins un polymère polycarboxylate polyalcoylé ; et
- au moins un retardateur de prise de formule (I) :



pour améliorer le maintien de rhéologie de compositions hydrauliques de ciment Portland.



Système d'adjuvant comprenant un phosphonate polyalcoxylé, un polycarboxylate polyalcoxylé et un retardateur de prise et son utilisation

5 La présente invention concerne un système d'adjuvant pour composition hydraulique et son utilisation pour améliorer le maintien de rhéologie de compositions hydrauliques et plus particulièrement de compositions de ciment Portland.

10 Les compositions hydrauliques sont des compositions comprenant un liant hydraulique, c'est-à-dire un composé ayant la propriété de s'hydrater en présence d'eau et dont l'hydratation permet d'obtenir un solide ayant des caractéristiques de résistances mécaniques. Les compositions hydrauliques sont par exemple des compositions de béton, chape ou mortier.

15 Il est connu d'ajouter aux liants hydrauliques des fluidifiants (également appelés plastifiants ou superplastifiants) qui permettent de fluidifier la composition hydraulique et ainsi de diminuer la teneur en eau de la pâte de liant hydraulique afin d'obtenir notamment des résistances mécaniques plus élevées. Ces fluidifiants apportent également un maintien de rhéologie permettant ainsi une utilisation de la composition de liant hydraulique sur une plus longue période avant son durcissement et sa prise.

20 Il est connu notamment de FR2696736 des phosphonates polyalcoxylés décrits comme apportant des propriétés exceptionnelles de réduction d'eau et de maintien de fluidité dans le temps (également appelé maintien de rhéologie ou maintien d'ouvrabilité).

25 Il est également connu de FR2893938 des compositions de liant hydraulique comprenant du ciment alumineux (comprenant des aluminates) et un retardateur et un superplastifiant. L'ajout de retardateur dans un tel système n'est pas problématique puisque les aluminates présents jouent un rôle d'accélérateur permettant donc d'obtenir des résistances mécaniques rapidement.

30 Afin d'obtenir des propriétés améliorées, notamment en terme de réduction d'eau et de maintien de rhéologie, tout en conservant de bonnes propriétés de viscosité et en réduisant les coûts, il a été proposé (FR2776285, WO2011/015781) des adjuvants comprenant en mélange au moins un phosphonate polyalcoxylé et au moins un second superplastifiant de type polycarboxylate polyalcoxylé.

35 Il y a toujours un intérêt à fournir des systèmes d'adjuvant permettant d'améliorer le maintien de fluidité d'une composition hydraulique notamment tout en diminuant le coût d'une telle adjuvantation.

Un objectif de la présente invention est donc de fournir un système d'adjuvant permettant d'améliorer le maintien de fluidité d'une composition hydraulique, notamment de ciment Portland, notamment à un coût réduit.

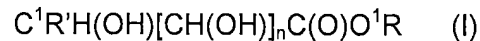
5 Un autre objectif de la présente invention est de fournir un système d'adjuvant permettant d'améliorer le maintien de fluidité d'une composition hydraulique pendant un temps important. Notamment, un des objectifs de la présente invention est de fournir un adjuvant permettant d'avoir un maintien de fluidité sur une durée supérieure ou égale à 90 minutes, par exemple de 240 à 300 min, notamment supérieure à 300 minutes. Un autre
10 objectif de la présente invention est de proposer une méthode permettant de limiter le dosage en phosphonate polyalcoylé dans les adjuvants tout en améliorant le maintien de fluidité d'une composition hydraulique.

D'autres objectifs encore apparaîtront à la lecture de la description de l'invention qui suit.

15

Ces objectifs sont remplis par la présente invention qui propose un système d'adjuvant pour composition hydraulique comprenant :

- au moins un polymère phosphonate polyalcoylé ;
- au moins un polymère polycarboxylate polyalcoylé ; et
- 20 - au moins un retardateur de prise de formule (I) :



dans laquelle

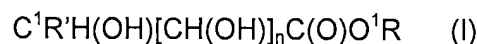
R' représente H;

R représente H, un ammonium, un groupement amine ou un métal alcalin ou
25 alcalino-terreux ;

ou R et R' sont absents et C¹ et O¹ sont reliés par une liaison covalente de façon à former un cycle polyhydroxylactone n représente un entier compris entre 2 et 6, par exemple 4 ou 5.

30

Dans un mode de réalisation particulier, le retardateur de prise est un retardateur de formule (I) :



dans laquelle

R' représente H;

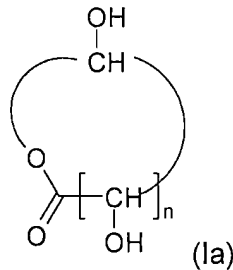
R représente H, un ammonium, un groupement amine ou un métal alcalin ou
35 alcalino-terreux

3

n représente un entier compris entre 2 et 6, par exemple 4 ou 5.

De préférence dans ce mode de réalisation n représente 4 ou 5, de préférence 4.

5 Dans un autre mode de réalisation, le retardateur de prise est un composé de formule (Ia) :



dans laquelle n représente un entier compris entre 2 et 6, par exemple 4 ou 5.

10 Dans le cadre de la présente invention, on entend par composition hydraulique une composition comprenant un liant hydraulique. Par exemple, on entend par composition hydraulique une composition comprenant un liant hydraulique, éventuellement un granulats, une addition minérale, de l'eau, un adjuvant (tel qu'un superplastifiant, un additif anti-mousse, un additif entraîneur d'air, un plastifiant ou un fluidifiant).

15 Dans le cadre de la présente invention, les compositions hydrauliques sont par exemple les compositions de béton, mortier ou chape.

Par « granulats », on entend un ensemble de grains minéraux de diamètre moyen compris entre 0 et 125 mm. Selon leur diamètre, les granulats sont classés dans l'une des six familles suivantes: fillers, sables, graves, gravillons et ballast (norme XP P 18-545). Les granulats les plus utilisés sont les suivants:

- les fillers, qui ont un diamètre inférieur à 2 mm et pour lesquels au moins 85 % des granulats ont un diamètre inférieur à 1,25 mm et au moins 70 % des granulats ont un diamètre inférieur à 0,063 mm,
- les sables de diamètre compris entre 0 et 4 mm (dans la norme 13-242, le diamètre pouvant aller jusqu'à 6 mm),
- les graves de diamètre supérieur à 6,3 mm,
- les gravillons de diamètre compris entre 2 mm et 63 mm.

25 Les sables sont donc compris dans la définition de granulats selon l'invention.

Les fillers peuvent notamment être d'origine calcaire ou dolomitique.

30 On entend par le terme « liant hydraulique » tout composé ayant la propriété de s'hydrater en présence d'eau et dont l'hydratation permet d'obtenir un solide ayant des

caractéristiques mécaniques, notamment un ciment tel qu'un ciment Portland, ciment alumineux, ciment pouzzolanique ou encore un sulfate de calcium anhydre ou semi-hydraté. Le liant hydraulique peut être un ciment selon la norme EN197-1 (2001) et notamment un ciment Portland, des additions minérales, notamment laitiers, ou un ciment
5 comprenant des additions minérales.

On entend par « ciment », et notamment « ciment Portland » un ciment selon la norme EN 197-1 (2001) et notamment un ciment de type CEM I, CEM II, CEM III, CEM IV ou CEM V selon la norme Ciment NF EN 197-1 (2001). Le ciment, et notamment ciment Portland tel que défini dans la norme EN 197-1 (2001), peut comprendre des additions
10 minérales.

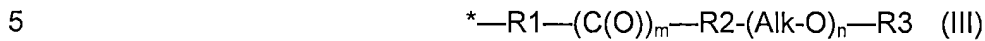
L'expression « additions minérales » désigne les laitiers (tels que définis dans la norme Ciment NF EN 197-1(2001) paragraphe 5.2.2), les laitiers d'aciérie, les matériaux pouzzolaniques (tels que définis dans la norme Ciment NF EN 197-1(2001) paragraphe 5.2.3), les cendres volantes (telles que définies dans la norme Ciment NF EN 197-1(2001) paragraphe 5.2.4), les schistes calcinés (tels que définis dans la norme Ciment NF EN 197-1(2001) paragraphe 5.2.5), les calcaires (tels que définis dans la norme Ciment NF EN 197-1(2001) paragraphe 5.2.6) ou encore les fumées de silices (telles que définies dans la norme Ciment NF EN 197-1(2001) paragraphe 5.2.7) ou leurs mélanges. D'autres ajouts, non actuellement reconnus par la norme Ciment NF EN 197-1(2001),
15 peuvent aussi être utilisés. Il s'agit notamment des métakaolins, tels que les métakaolins de type A conformes à la norme NF P 18-513 (août 2012), et des additions siliceuses, telles que les additions siliceuses de minéralogie Qz conformes à la norme NF P 18-509 (septembre 2012).

De préférence, les compositions hydrauliques de l'invention sont des compositions de ciment Portland telles que définies dans la norme EN 197-1 (2001). Les compositions de ciment Portland selon l'invention peuvent en outre comprendre des additions minérales telles que définies ci-dessus, notamment à l'exception d'aluminate.
25

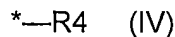
L'invention couvre plus particulièrement l'utilisation dudit système d'adjuvant comme fluidifiant pour des compositions hydrauliques de ciment Portland, notamment pour améliorer le maintien de fluidité de ces compositions hydrauliques dans le temps, notamment à long terme notamment sur des durées supérieures ou égales à 90 minutes, de préférence entre 240 et 300 min, notamment supérieures à 300 minutes.
30

5

Dans le cadre de la présente invention, le polymère polycarboxylate polyalcoxylé est de préférence un polymère peigne comprenant un squelette et des chaînes latérales comportant les motifs (III) et (IV) suivants :



où * désigne le point de rattachement au squelette du polymère peigne, R1 une liaison chimique ou un groupement alkylène de 1 à 8 atomes de carbone, m vaut 0 ou 1, R2 désigne un atome d'oxygène ou un groupement amine, Alk désigne un alkylène de 2 à 4 atomes de carbone linéaire ou ramifié, n désigne un nombre entier compris entre 3 et 500, un même polymère pouvant porter des greffons de longueurs différentes, et R3 désigne un atome d'hydrogène ou un groupement hydrocarboné tel qu'un alkyle comportant de 1 à 25 atomes de carbone.

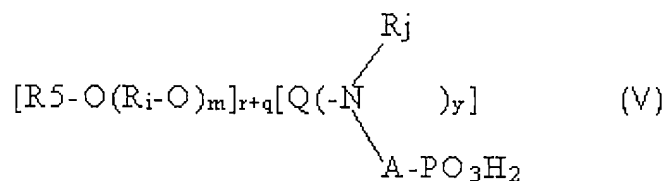


où R4 comprend une fonction anionique acide et/ou dissociée.

Par superplastifiant de type polymère peigne, on entend aussi les superplastifiants obtenus par mélange de polymères différents comportant des chaînes latérales de type (I) et (II).

20

Dans le cadre de la présente invention le polymère phosphonate polyalcoxylé est de préférence un phosphonate polyalcoxylé de formule (V) ou un de ses sels, seul ou en mélange :



25 dans laquelle :

R5 est un atome d'hydrogène ou un groupe hydrocarboné monovalent comportant de 1 à 18 atomes de carbone et éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes ;

les R_i sont semblables ou différents entre eux et représentent un alkylène comme l'éthylène, le propylène, le butylène, l'amylène, l'octylène ou le cyclohexène, ou un arylène comme le styrène ou le méthylstyrène, les R_i renferment éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes ;

30

6

Q est un groupe hydrocarboné comportant de 2 à 18 atomes de carbone et éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes ;

A est un groupe alkylidène comportant de 1 à 5 atomes de carbone ;

les R_j sont semblables ou différents entre eux et peuvent être choisis parmi:

- 5
- le groupe $A-PO_3H_2$, A ayant la signification précitée,
 - le groupe alkyle comportant de 1 à 18 atomes de carbone et pouvant porter des groupements $[R^5-O(R_i-O)_m]$, R^5 et R_i ayant les significations précitées,

"m" est un nombre supérieur ou égal à 0,

"r" est le nombre des groupes $[R^5-O(R_i-O)_m]$ portés par l'ensemble des R_j ,

- 10
- "q" est le nombre des groupes $[R^5-O(R_i-O)_m]$ portés par Q, la somme

"r+q" est comprise entre 1 et 10,

"y" est un nombre entier compris entre 1 et 3,

Q, N et les R_j peuvent former ensemble un ou plusieurs cycles, ce ou ces cycles pouvant en outre contenir un ou plusieurs autres hétéroatomes.

15

De façon particulièrement préféré le phosphonate polyalcoxylé est constitué d'un composé organique hydrosoluble ou hydrodispersible comportant au moins un groupement amino-di-(alkylène-phosphonique) et au moins une chaîne polyoxyalkylée ou au moins un de ses sels.

- 20
- De préférence, le phosphonate polyalcoxylé est un composé de formule (V) dans laquelle :

R^5 est un atome d'hydrogène ou un groupe hydrocarboné monovalent, saturé ou non, comportant de 1 à 8 atomes de carbone et éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes ;

- 25
- les R_i représentent l'éthylène ou le propylène ou un mélange d'éthylène ou de propylène, de préférence 60 à 100% des R_i sont des groupes éthylène ;

Q est un groupe hydrocarboné comportant de 2 à 8 atomes de carbone et, éventuellement, un ou plusieurs hétéroatomes ;

A est le groupe méthylène ;

- 30
- chacun des R_j représente le groupe $CH_2-PO_3H_2$;

m est un nombre entier compris entre 10 et 250 ;

q est un nombre entier égal à 1 ou 2 ;

y est un nombre entier égal à 1 ou 2.

- 35
- En particulier, le phosphonate polyalcoxylé peut être un phosphonate polyalcoxylé de formule (V) dans laquelle R^5 est un groupe méthyle, les R_i sont des groupements

9

éthylène et propylène, m étant compris entre 30 et 50, r+q vaut 1, Q est un groupe éthylène, A est un groupe méthylène, y vaut 1 et R_j correspond au groupe CH₂-PO₃H₂.

5 De préférence, le retardateur est choisi parmi l'acide gluconique et ses sels, notamment sels alcalins, par exemple sodium, lithium ou potassium, ammonium ou groupement amine.

10 Le système selon l'invention comprend, de préférence, en poids sec par rapport au poids de liant total, 0,03 à 1% de phosphonate polyalcoxylé, 0,03 à 1% de polycarboxylate polyalcoxylé et de 0,03 à 0,3% de retardateur de formule (I).

Dans le cadre de la présente invention on entend par liant total la somme des masses de ciment, de préférence ciment Portland, additions minérales et des charges (filler). Les fillers peuvent notamment être d'origine calcaire, siliceuse ou dolomitique.

15 Le système selon l'invention comprend, de préférence, en poids sec par rapport au poids de liant total, de préférence par rapport au poids de ciment Portland et des éventuelles additions minérales telles que définies ci-dessus, 0,09 à 0,65%, de préférence de 0,09 à 0,35% de phosphonate polyalcoxylé, 0,09 à 0,35% de polycarboxylate polyalcoxylé et de 0,06 à 0,24% de retardateur de formule (I).

20

De manière particulièrement avantageuse, les inventeurs ont montré que le choix particulier d'un retardateur de formule (I), notamment dans les proportions précitées, ajouté à un système d'adjuvant comprenant au moins un polycarboxylate polyalcoxylé et au moins un phosphonate polyalcoxylé permet d'améliorer le maintien de fluidité (maintien de rhéologie), notamment à long terme, notamment sur des durées supérieures ou égales à 90 minutes, de préférence entre 240 et 300 min, notamment supérieures à 300 minutes, par rapport à d'autres retardateurs connus de l'homme du métier. En effet, comme le montre les exemples de la présente invention, les retardateurs de formule (I) comparativement aux autres retardateurs connus de l'homme du métier permettent de

30 façon avantageuse, en combinaison avec un phosphonate polyalcoxylé et un polycarboxylate polyalcoxylé, d'obtenir une composition hydraulique, de préférence de ciment Portland, avec un maintien de rhéologie notamment sur des durées supérieures ou égales à 90 min, de préférence entre 240 et 300 min, de préférence supérieures à 300 min.

35 De manière particulièrement avantageuse, les inventeurs ont montré que le remplacement d'une partie du polycarboxylate polyalcoxylé ou d'une partie du

phosphonate polyalcoxylé, notamment d'une partie du phosphonate polyalcoxylé, par une quantité équivalente de retardateur de formule (I), notamment dans les proportions précitées, dans un système comprenant au moins un polycarboxylate polyalcoxylé et au moins un phosphonate polyalcoxylé permet d'améliorer le maintien de fluidité (maintien de

5 rhéologie ou maintien d'ouvrabilité) notamment à long terme notamment sur des durées supérieures ou égales à 90 minutes, de préférence entre 240 et 300 min, notamment supérieures à 300 minutes.

Le système d'adjuvant de la présente invention peut comprendre en outre des

10 additifs de type additif entraîneur d'air, et/ou additif antimousse.

Particulièrement préféré est un système constitué des trois composantes décrites ci-dessus, à l'exclusion d'autres adjuvants, tout du moins d'adjuvants susceptibles d'affecter l'ouvrabilité et la résistance précoce, par exemple à l'exclusion d'aluminate.

15

L'invention concerne également un procédé de préparation du système d'adjuvant selon l'invention comprenant l'étape de mélange d'au moins un polycarboxylate polyalcoxylé, d'au moins un phosphonate polyalcoxylé et d'un retardateur de formule (I).

L'invention concerne également un procédé de préparation de compositions hydrauliques, de préférence de ciment Portland, notamment de béton, mortier ou chape, comprenant l'étape d'ajouter en quantité appropriée respectivement

20

(a) un polycarboxylate polyalcoxylé ;

(b) un phosphonate polyalcoxylé et

25 (c) un retardateur de formule (I),

simultanément ou successivement, de préférence simultanément, à une pâte de liant hydraulique, de préférence de ciment Portland, lors du gâchage. Le système d'adjuvant selon l'invention est par conséquent ajouté dans l'eau de gâchage.

Le polycarboxylate polyalcoxylé, le phosphonate polyalcoxylé et le retardateur de

30 formule (I) sont tels que définis ci-dessus.

L'invention concerne également un procédé de préparation de compositions hydrauliques, de préférence de ciment Portland, notamment de béton, mortier ou chape, comprenant l'étape d'ajouter en quantité appropriée respectivement

35

(a) un polycarboxylate polyalcoxylé ;

(b) un phosphonate polyalcoxylé et

(c) un retardateur de formule (I),

simultanément ou successivement, aux composants solides de la composition hydraulique, de préférence de ciment Portland, notamment au liant hydraulique, de préférence ciment Portland, ou au sable.

5 Le polycarboxylate polyalcoylé, le phosphonate polyalcoylé et le retardateur de formule (I) sont tels que définis ci-dessus.

L'invention concerne également un procédé de préparation d'une composition hydraulique, de préférence de ciment Portland, comprenant l'étape de mélange :

- 10
- d'un système d'adjuvant selon l'invention ;
 - d'au moins un liant hydraulique, de préférence ciment Portland ;
 - de sable ;
 - éventuellement d'au moins un granulat ;
 - d'eau,

15 les composants de la composition hydraulique étant ajouté dans un ordre quelconque et les composants du système d'adjuvant étant ajoutés simultanément ou successivement à l'eau, au liant hydraulique, de préférence ciment Portland, au sable et/ou au granulat constitutif de la composition hydraulique.

20 L'invention concerne également une composition hydraulique, de préférence de ciment Portland, comprenant un système d'adjuvant selon l'invention.

L'invention concerne également l'utilisation du système d'adjuvant décrit pour la préparation de compositions hydrauliques, de préférence de ciment Portland.

25 Avantageusement, le système d'adjuvant est additionné à la composition hydraulique lors du gâchage, de préférence par ajout à l'eau de gâchage. En variante, les adjuvants peuvent être ajoutés aux composantes solides de la composition hydraulique, notamment au liant hydraulique, de préférence ciment Portland, et/ou au sable.

30 Bien entendu, d'autres adjuvants habituels connus de l'homme de l'art peuvent également être ajoutés à la composition de béton directement ou par l'intermédiaire d'un constituant de la composition hydraulique (par exemple par l'intermédiaire du système d'adjuvant selon l'invention). A titre d'exemple, on peut citer des entraîneurs d'air et les agents anti-mousses.

35 La présente invention concerne également l'utilisation du système d'adjuvant comme fluidifiant pour des compositions hydrauliques, notamment de ciment Portland,

notamment pour améliorer le maintien de fluidité (ou maintien d'ouvrabilité) desdites compositions hydrauliques dans le temps, notamment à long terme notamment sur des durées supérieures ou égales à 90 minutes, de préférence entre 240 et 300 min, notamment supérieures à 300 minutes.

5 De préférence, l'invention concerne l'utilisation d'un système d'adjuvant comprenant en poids sec par rapport au poids de liant total, notamment par rapport au poids de ciment Portland et des éventuelles additions minérales, 0,03 à 1% de phosphonate polyalcoylé, 0,03 à 1% de polycarboxylate polyalcoylé et de 0,03 à 0,3% de retardateur de formule (I) comme fluidifiant pour des compositions hydrauliques,
10 notamment pour améliorer le maintien de fluidité (ou maintien d'ouvrabilité) de compositions hydrauliques dans le temps, notamment à long terme notamment sur des durées supérieures ou égales à 90 minutes, de préférence entre 240 et 300 min, notamment supérieures à 300 minutes.

De préférence, l'invention concerne l'utilisation d'un système d'adjuvant
15 comprenant en poids sec par rapport au poids de liant total, 0,09 à 0,65%, de préférence de 0,09 à 0,35% de phosphonate polyalcoylé, 0,09 à 0,35% de polycarboxylate polyalcoylé et de 0,06 à 0,24% de retardateur de formule (I), comme fluidifiant pour des compositions hydrauliques, notamment pour améliorer le maintien de fluidité (ou maintien d'ouvrabilité) de compositions hydrauliques dans le temps, notamment à long terme
20 notamment sur des durées supérieures ou égales à 90 minutes, de préférence entre 240 et 300 min, notamment supérieures à 300 minutes.

La présente invention concerne également un procédé d'amélioration du maintien de fluidité (ou maintien d'ouvrabilité) dans le temps d'une composition hydraulique,
25 notamment de ciment Portland, comprenant une étape consistant à mettre en contact ladite composition hydraulique avec un système d'adjuvant selon l'invention.

La présente demande va maintenant être décrite à l'aide d'exemples non limitatifs.

30 L'invention est illustrée par les exemples suivants de préparations de compositions de liants hydrauliques de type mortier ou béton.

Les caractérisations des compositions hydrauliques obtenues (notamment maintien de fluidité) se font à l'aide du cône d'Abrams par la mesure du slump test pour les bétons
35 et par la mesure d'étalement mortier à l'aide du cône MBE (Mortier de Béton équivalent) de 700 cm³, selon la méthode CALIBE décrite dans " Résultats et Recommandations du

projet National CALIBE ", 2004, Edition : Presse de l'école nationale des Ponts et chaussées, Chapitre 5 page 111 : "La méthode MBE".

5 La détermination selon méthode du cône d'Abrams est effectuée conformément à la norme EN 12350-2 de 2012. L'essai consiste à remplir d'un béton fraîchement préparé un moule sans fond de forme tronconique de dimensions suivantes :

diamètre du cercle de la base supérieure	100 +/- 0,5 mm
diamètre du cercle de la base inférieure	200 +/- 0,5 mm
hauteur	300 +/- 0,5 mm.

10 On soulève le cône verticalement. L'étalement est mesuré entre 5 et 300 minutes selon quatre diamètres à 45° avec un pied à coulisse. Le résultat de la mesure d'étalement est la moyenne des quatre valeurs à +/- 10 mm. Les essais sont réalisés à 20°C.

15 Le système d'adjuvant est ajouté à la composition hydraulique par l'eau de gâchage.

Exemple 1

20 Les performances en termes de maintien de rhéologie d'un système d'adjuvant selon l'invention ont été comparées à celles d'un système d'adjuvant ne comprenant pas de retardateur ou comprenant un retardateur différent de ceux de formule (I) pour une composition de béton de formulation suivante (le ciment utilisé est le CEM I 52,5 N PMES CE CP2 NF Le HAVRE de LAFARGE) rapportée à 1 m³ :

Ciment Portland	330 kg
Filler Millisil C10	60 kg
Fumée de silice condensil DM	30 kg
Sable 0/1 R SEL SOIL	120 kg
Sable 0/4 R SABCO	685 kg
Gravier 4/10 C Montebourg	200 kg
Gravier 10/20 C Montebourg	785 kg
Eau totale	173 kg
Eau efficace	160 kg

Le mortier de béton équivalent a été calculé sur la base de cette composition.

25

Les concentrations des adjuvants sont exprimées respectivement en pourcentage d'extrait sec par rapport à la quantité de liant total (ciment + filler et/ou ajouts cimentaires).

Le phosphonate polyalcoylé (A) est le CHRYSO®Fluid Optima 100 commercialisé par la société CHRYSO.

5 Le polycarboxylate polyalcoylé (B) est un mélange de polycarboxylate polyalcoylé commercialisé par la société CHRYSO.

Le retardateur (C) selon l'invention est le gluconate de sodium.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 1 qui suit :

CHR : additif de type polyol

10 CE : additif de type phosphate de potassium

% perte : (valeur de l'étalement ou du slump à 300 minutes – valeur de l'étalement ou du slump à l'initial T5) / valeur de l'étalement ou du slump à l'initial T5

M=Mortier

B=Béton

						5 min	30min	60min	90min	120min	150min	180min	210min	240min	270min	300min
A	B	C	CHR	CE	Total adjuvant (%)	Etalement (mm)										
0,65	0,35				1	390	390	390	390	400	400	380	355	335	325	300
0,59	0,35				0,94	375	370	365	350	335	290	280	265	245	215	190
0,53	0,35				0,88	360	355	355	325	300	260	250	235	215	200	180
0,35	0,35	0,2			0,9	350	380	380	380	390	400	375	365	355	335	310
0,35	0,35	0,16			0,86	305	315	315	310	300	280	270	260	255	250	240
0,35	0,35		0,15		0,85	300	315	305	295	270	270	250	235	220	205	190
0,35	0,35			0,25	0,95	240	250	240	230	200	190	185	170	160	150	140
						Slump (cm)										
0,62	0,35				0,97	23	23	23	23	22	21	20	18	16	14	13
0,35	0,35	0,24			0,94	16	21,5	21	20	18	17	18	18	15	15	15

Tableau 1

Ces résultats montrent l'impact d'un retardateur de formule (I) en association avec un polycarboxylate polyalcoylé et un phosphonate polyalcoylé sur le maintien de rhéologie.

5 La comparaison des essais 1 à 3 montrent qu'une diminution du dosage en phosphonate polyalcoylé entraîne une chute du maintien de rhéologie.

Au contraire, la comparaison des essais 3 et 4 et des essais 8 et 9 qu'une substitution partielle du phosphonate par le gluconate pour un dosage total en adjuvant équivalent permet une nette amélioration du maintien de rhéologie. Le % de perte d'étalement passe de 50 à 10% et de 43,5 à 9,4%.

10 Les résultats montrent également que l'augmentation du dosage en gluconate se traduit par une amélioration de la plasticité et du maintien. Le % de perte passe de 19 à 10% (comparaison des essais 4 et 5).

15 Les résultats de maintien de rhéologie sont moins performants avec du CHR par rapport à du gluconate (comparaison des essais 5 et 6) ce qui traduit la spécificité du gluconate en combinaison avec un polycarboxylate polyalcoylé et un phosphonate polyalcoylé sur les propriétés de maintien de rhéologie.

20 Les résultats de maintien de rhéologie sont moins performants avec du CE par rapport à du gluconate (comparaison des essais 4 et 7) ce qui traduit la spécificité du gluconate en combinaison avec un polycarboxylate polyalcoylé et un phosphonate polyalcoylé sur les propriétés de maintien de rhéologie.

Exemple 2

25 Les performances en termes de maintien de rhéologie d'un système d'adjuvant selon l'invention ont été comparées à celles d'un système d'adjuvant ne comprenant pas de retardateur pour une composition de béton de formulation suivante (le ciment utilisé est le CEM II/A-LL 42,5 R Couvrot de Calcia) rapportée à 1 m³ :

Ciment	280 kg
Sable 0/4 R Rosnay	970 kg
Gravier 6,3/20	825 kg
Eau efficace	160 kg

Le mortier de béton équivalent a été calculé sur la base de la composition suivante :

Ciment	320 kg
Sable 0/4 R Rosnay	885 kg
Gravier 6,3/20	995 kg
Eau efficace	158 kg

5 Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 2 qui suit :

Essai		A	B	C	Total adjuvant sec (%)	5 min	30 min	60 min	90 min	%perte
						Etalement (mm)				
10	M	0,24	0,24		0,48	310	300	290	270	12,9
11	M	0,23	0,23	0,06	0,49	310	300	300	300	3,2
						Slump (cm)				
12	B	0,18	0,18		0,36	17	15	15	4	76,5
13	B	0,16	0,16	0,06	0,38	18	19	17	17	5,6

Tableau 2

% perte : (valeur de l'étalement ou du slump à 90 minutes – valeur de l'étalement ou du slump à l'initial T5) / valeur de l'étalement ou du slump à l'initial T5

10

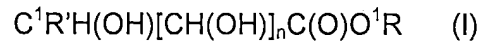
Les résultats montrent (comparaison des essais 10 et 11 et des essais 12 et 13) qu'un ajout de gluconate à faible dosage permet une nette amélioration du maintien de rhéologie.

15

REVENDICATIONS

1.- Utilisation d'un système d'adjuvant comprenant :

- au moins un polymère phosphonate polyalcoylé ;
- au moins un polymère polycarboxylate polyalcoylé ; et
- au moins un retardateur de prise de formule (I) :



dans laquelle

R' représente H;

R représente H, un ammonium, un groupement amine ou un métal alcalin ou alcalino-terreux ;

ou R et R' sont absents et C¹ et O¹ sont reliés par une liaison covalente de façon à former un cycle polyhydroxylactone n représente un entier compris entre 2 et 6, par exemple 4 ou 5,

comme fluidifiant pour des compositions hydrauliques de ciment Portland, notamment pour améliorer le maintien de fluidité de compositions hydrauliques dans le temps, notamment à long terme notamment sur des durées supérieures ou égales à 90 minutes, de préférence entre 240 et 300 min, notamment supérieures à 300 minutes.

2.- Utilisation selon la revendication 1, dans lequel le retardateur est un retardateur de formule (I) dans lequel R' représente H et R représente H, un ammonium, un groupement amine ou un métal alcalin ou alcalino-terreux et n est égal à 4 ou 5.

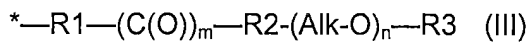
3.- Utilisation selon la revendication 1 ou 2, dans lequel le retardateur est choisi parmi l'acide gluconique et ses sels, notamment sels de sodium, lithium, potassium, ammonium, groupement amine.

4.- Utilisation selon l'une des revendications 1 à 3, comprenant en poids sec par rapport au poids de liant total, 0,03 à 1% de phosphonate polyalcoylé, 0,03 à 1% de polycarboxylate polyalcoylé et de 0,03 à 0,3% de retardateur de formule (I).

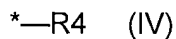
5.- Utilisation selon l'une des revendications 1 à 4, comprenant en poids sec par rapport au poids de liant total, de préférence ciment Portland, 0,09 à 0,65% de phosphonate polyalcoylé, 0,09 à 0,35% de polycarboxylate polyalcoylé et de 0,06 à 0,24% de retardateur de formule (I).

6.- Utilisation selon l'une des revendications 1 à 4, comprenant en poids sec par rapport au poids de liant total, de préférence ciment Portland, 0,09 à 0,35% de phosphonate polyalcoylé, 0,09 à 0,35% de polycarboxylate polyalcoylé et de 0,06 à 0,24% de retardateur de formule (I).

7.- Utilisation selon l'une des revendications 1 à 6, dans lequel le polymère polycarboxylate polyalcoylé est de préférence un polymère peigne comportant un squelette et des chaînes latérales dont les motifs (III) et (IV) sont les suivants :

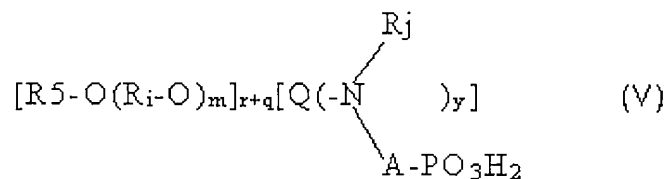


où * désigne le point de rattachement au squelette du polymère peigne, R1 une liaison chimique ou un groupement alkylène de 1 à 8 atomes de carbone, m vaut 0 ou 1, R2 désigne un atome d'oxygène ou un groupement amine, Alk désigne un alkylène de 2 à 4 atomes de carbone linéaire ou ramifié, n désigne un nombre entier compris entre 3 et 500, un même polymère pouvant porter des greffons de longueurs différentes, et R3 désigne un atome d'hydrogène ou un groupement hydrocarboné tel qu'un alkyle comportant de 1 à 25 atomes de carbone



où R4 comprend une fonction anionique acide et/ou dissociée.

8.- Utilisation selon l'une des revendications 1 à 7, dans lequel le polymère phosphonate polyalcoylé est un composé de formule (V) ou un de ses sels, seul ou en mélange:



dans laquelle :

R5 est un atome d'hydrogène ou un groupe hydrocarboné monovalent comportant de 1 à 18 atomes de carbone et éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes ;

les R_i sont semblables ou différents, entre eux et représentent un alkylène comme l'éthylène, le propylène, le butylène, l'amylène, l'octylène ou le cyclohexène, ou un arylène

comme le styrène ou le méthylstyrène, les R_i renferment éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes ;

Q est un groupe hydrocarboné comportant de 2 à 18 atomes de carbone et éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes ;

5 A est un groupe alkylidène comportant de 1 à 5 atomes de carbone ;

les R_j sont semblables ou différents entre eux et peuvent être choisis parmi:

- le groupe $A-PO_3H_2$, A ayant la signification précitée,
- le groupe alkyle comportant de 1 à 18 atomes de carbone et pouvant porter des groupements $[R^5-O(R_i-O)_m]$, R^5 et R_i ayant les significations précitées,

10 "m" est un nombre supérieur ou égal à 0,

"r" est le nombre des groupes $[R^5-O(R_i-O)_m]$ portés par l'ensemble des R_j ,

"q" est le nombre des groupes $[R^5-O(R_i-O)_m]$ portés par Q, la somme

"r+q" est comprise entre 1 et 10,

"y" est un nombre entier compris entre 1 et 3,

15 Q, N et les R_j peuvent former ensemble un ou plusieurs cycles, ce ou ces cycles pouvant en outre contenir un ou plusieurs autres hétéroatomes.

9.- Utilisation selon la revendication 8, dans lequel :

20 R^5 est un atome d'hydrogène ou un groupe hydrocarboné monovalent, saturé ou non, comportant de 1 à 8 atomes de carbone et éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes ;
les R_i représentent l'éthylène ou le propylène ou un mélange d'éthylène ou de propylène, de préférence 60 à 100% des R_i sont des groupes éthylène ;

Q est un groupe hydrocarboné comportant de 2 à 8 atomes de carbone et, éventuellement, un ou plusieurs hétéroatomes ;

25 A est le groupe méthylène ;

chacun des R_j représente le groupe $CH_2-PO_3H_2$;

m est un nombre entier compris entre 10 et 250 ;

q est un nombre entier égal à 1 ou 2 ;

y est un nombre entier égal à 1 ou 2.

30

10.- Utilisation selon la revendication 8, dans lequel R^5 est un groupe méthyle, les R_i sont des groupements éthylène et propylène, m étant compris entre 30 et 50, r+q vaut 1, Q est un groupe éthylène, A est un groupe méthylène, y vaut 1 et R_j correspond au groupe $CH_2-PO_3H_2$.

35

11.- Utilisation selon l'une des revendications 1 à 10 comprenant en outre des additifs de type additif entraîneur d'air, et/ou additif antimousse.

5 12.- Procédé de préparation de compositions hydrauliques de ciment Portland comprenant l'étape d'ajouter en quantité appropriée respectivement
(a) un polycarboxylate polyalcoylé selon l'une des revendications 1 à 11 ;
(b) un phosphonate polyalcoylé selon l'une des revendications 1 à 11 et
(c) un retardateur de formule (I) selon l'une des revendications 1 à 11,
10 simultanément ou successivement, à une pâte de ciment Portland lors du gâchage.

13.- Procédé de préparation de compositions hydrauliques de ciment Portland comprenant l'étape d'ajouter en quantité appropriée respectivement
(a) un polycarboxylate polyalcoylé selon l'une des revendications 1 à 11 ;
15 (b) un phosphonate polyalcoylé selon l'une des revendications 1 à 11 et
(c) un retardateur de formule (I) selon l'une des revendications 1 à 11,
simultanément ou successivement, aux composants solides de la composition de ciment Portland.

20 14.- Procédé de préparation d'une composition hydraulique de ciment Portland comprenant l'étape de mélange :
- d'un système d'adjuvant selon l'une des revendications 1 à 11 ;
- d'au moins un ciment Portland ;
- de sable ;
25 - éventuellement d'au moins un granulat ;
- d'eau,

les composants de la composition hydraulique étant ajouté dans un ordre quelconque et les composants du système d'adjuvant étant ajoutés simultanément ou successivement à l'eau, au ciment Portland, au sable et/ou au granulat constitutif de la composition
30 hydraulique.

15.- Composition hydraulique de ciment Portland comprenant un système d'adjuvant selon l'une des revendications 1 à 11.

ROYAUME DU MAROC

OFFICE MAROCAIN DE LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE ET COMMERCIALE



المملكة المغربية
المكتب المغربي
للملكية الصناعية والتجارية

**RAPPORT DE RECHERCHE
AVEC OPINION SUR LA BREVETABILITE**
(Conformément aux articles 43 et 43.2 de la loi 17-97 relative à la
protection de la propriété industrielle)

Renseignements relatifs à la demande	
N° de la demande : 38623	Date de dépôt : 02/05/2014 Date d'entrée en phase nationale : 25/11/2015
Déposant : CHRYSO	Date de priorité: 03/05/2013
Intitulé de l'invention : SYSTÈME D'ADJUVANT COMPRENANT UN PHOSPHONATE POLYALCOXYLÉ, UN POLYCARBOXYLATE POLYALCOXYLÉ ET UN RETARDATEUR DE PRISE ET SON UTILISATION	
Le présent document est le rapport de recherche avec opinion sur la brevetabilité établi par l'OMPIC conformément aux articles 43 et 43.2, et notifié au déposant conformément à l'article 43.1 de la loi 17-97 relative à la protection de la propriété industrielle telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.	
Les documents cités par l'examinateur dans la partie rapport de recherche sont joints au présent document	
Le présent rapport contient des indications relatives aux éléments suivants :	
Partie 1 : Considérations générales	
<input checked="" type="checkbox"/> Cadre 1 : Base du présent rapport	
<input type="checkbox"/> Cadre 2 : Priorité	
<input type="checkbox"/> Cadre 3 : Titre et/ou Abrégé tel qu'ils sont définitivement arrêtés	
Partie 2 : Rapport de recherche	
Partie 3 : Opinion sur la brevetabilité	
<input checked="" type="checkbox"/> Cadre 4 : Remarques de clarté	
<input checked="" type="checkbox"/> Cadre 5 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle	
<input type="checkbox"/> Cadre 6 : Observations à propos de certaines revendications dont aucune recherche significative n'a pu être effectuée	
<input type="checkbox"/> Cadre 7 : Défaut d'unité d'invention	
Examinateur: A EL KADIRI	Date d'établissement du rapport: 15/03/2018
Téléphone: 212 5 22 58 64 14/00	



Partie 1 : Considérations générales

Cadre 1 : base du présent rapport

Les pièces suivantes de la demande servent de base à l'établissement du présent rapport :

- Description
15 Pages
- Revendications
15

Partie 2 : Rapport de recherche

Classement de l'objet de la demande :

CIB : C 04B 103/30, 24/06, 24/24, 24/26, 28/02, 40/00

Bases de données électroniques consultées au cours de la recherche :

EPOQUE, Orbit

Catégorie*	Documents cités avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	N° des revendications visées
X	FR 2 893 938 A I (LAFARGE SA [FR]; LAFARGE ALUMINATES [FR]) 1 juin 2007 (2007-06-01) cité dans la demande page 6, ligne 25-28 page 7, ligne 32 - page 8, ligne 30 page 9, ligne 35 - page 11, ligne 2	1-15
A	WO 2011/161383 A I (LAFARGE SA [FR]; SABIO SERGE [FR] ; LOMBOIS-BURGER HELENE [FR] ; JONNEKI) 29 decembre 2011 (2011-12-29) page 4, ligne 22-31; revendications	1-15
A	FR 2 942 223 A I (LAFARGE SA [FR] ; CHRYSO [FR]) 20 aout 2010 (2010-08-20) page 2, ligne 4-15; revendications	1-15

***Catégories spéciales de documents cités :**

-« X » document particulièrement pertinent ; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
-« Y » document particulièrement pertinent ; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
-« A » document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
-« P » documents intercalaires ; Les documents dont la date de publication est située entre la date de dépôt de la demande examinée et la date de priorité revendiquée ou la priorité la plus ancienne s'il y en a plusieurs
-« E » Éventuelles demandes de brevet interférentes. Tout document de brevet ayant une date de dépôt ou de priorité antérieure à la date de dépôt de la demande faisant l'objet de la recherche (et non à la date de priorité), mais publié postérieurement à cette date et dont le contenu constituerait un état de la technique pertinent pour la nouveauté.

Partie 3 : Opinion sur la brevetabilité*Cadre 4 : Remarques de clarté*

L'objet des revendications 5 et 6 n'est pas clair conformément à l'article 35 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

Les revendications 5 et 6 se réfèrent *au liant, de préférence ciment Portland*, ce qui laisse entrainer un doute quand a la portée de la revendication. L'expression "en préférence" n'a aucun effet limitatif sur la portée d'une revendication. Cette formulation donne alors l'impression que le ciment Portland n'est qu'une caractéristique facultative, ce qui contredit la revendication 1.

L'objet des revendications 4, 5, 11 manque de clarté conformément à l'article 35 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13. En effet la formulation : (*utilisation selon l'une des revendications ... comprenant en poids...*) n'est pas claire.

Cadre 5 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle

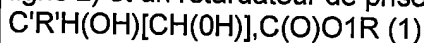
Nouveauté (N)	Revendications aucune Revendications 1-15	Oui Non
Activité inventive (AI)	Revendications aucune Revendications 1-15	Oui Non
Possibilité d'application Industrielle (PAI)	Revendications 1-15 Revendications aucune	Oui Non

Il est fait référence aux documents suivants. Les numéros d'ordre qui leur sont attribués ci-après seront utilisés dans toute la suite de la procédure

D1 : FR2893938

1. Nouveauté (N) & Activité Inventive (AI) :

Le document D1 divulgue l'utilisation d'un système d'adjuvant comprenant un polymère phosphonate polyalcoylé, un polymère polycarboxylate polyalcoylé (page 6, ligne 25-28; page 9, ligne 35 - page 11, ligne 2) et un retardateur de prise qui correspond à la formule (1)



notamment avec R' = H, R = H ou metal alcalin ou alcalino-terreux (voir page 7, ligne 32 - page 8, ligne 30), n=4 par exemple l'acide gluconique comme fluidifiant pour compositions hydrauliques comprenant de 70-85% en poids de ciment Portland, notamment pour améliorer le maintien de l'ouvrabilité dans le temps, notamment à long terme (de 60 minutes minimum a 90 ou 120 minutes maximum).

Bien que les compositions de ciment Portland décrites dans le document D1 comprennent en plus des aluminates de calcium (jouant un rôle d'accélérateur), le document détruit la nouveauté de la revendication 1, parce que l'expression « *pour des compositions hydrauliques de ciment Portland* » (revendication 1 de la présente demande) inclut de compositions de ciment Portland en mélange avec d'autres liants hydrauliques.

Le même argument s'applique à l'objet de la revendication indépendante correspondante 15, qui décrit une composition hydraulique de ciment Portland *comprenant* un système d'adjuvant, expression qui n'exclut pas des composants supplémentaires.

Par conséquent le document D1 divulgue toutes les caractéristiques des revendications 1 et 15.

Le même raisonnement s'applique à l'objet des revendications indépendantes correspondantes 12-14 qui n'est donc pas considéré comme nouveau.

Les revendications dépendantes 2-11 ne contiennent pas de caractéristiques qui satisfassent aux exigences de nouveauté et/ou d'activité inventive en étant combinées aux caractéristiques de l'une quelconque des revendications auxquelles lesdites revendications dépendantes sont liées. (voir passages pertinents dans le rapport de recherche).

Ainsi, l'objet des revendications 1-15 manque de nouveauté conformément à l'article 26 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

2. Possibilité d'application industrielle (PAI) :

L'objet de la présente invention est susceptible d'application industrielle au sens de l'article 29 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13, parce qu'il présente une utilité déterminée, probante et crédible.